

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286850

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 8 G 64/30

識別記号
N P U

F I
C 0 8 G 64/30

技術表示箇所
N P U

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-97072

(22) 出願日 平成8年(1996)4月18日

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(71) 出願人 000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 新沢 勝久
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内

(72) 発明者 川井 道生
三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株
式会社四日市総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

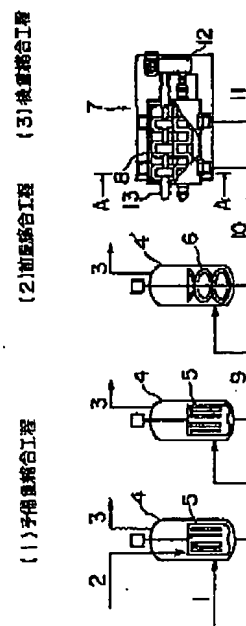
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色相に優れた高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を得る。

【解決手段】 (1) 縦型攪拌反応装置による予備重合工程で、芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとを、エステル交換反応させて第1プレポリマーを製造し、(2) ダブルヘリカルリボン翼を具備する縦型攪拌反応装置による前重縮合工程で第2プレポリマーとなし、次いで、(3) 2本の回転耳軸を並設し、この回転耳軸のそれぞれに複数個の棒状矩形枠を連結して格子型攪拌翼を形成し、この攪拌翼が互いに噛み合うように相手側の攪拌翼の内側に近接して回転する横型反応装置内に第2プレポリマーを導き、重縮合反応を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとを、エステル交換反応させて芳香族ポリカーボネート樹脂を製造する方法において、

(1) 予備重合工程：芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとの溶融混合物を型攪拌反応装置内に供給し、混合物の重合反応を行って粘度平均分子量3,000~10,000の第1プレポリマーを製造した後、

(2) 前重合工程：前記(1)の工程で得た第1プレポリマーを、ダブルヘリカルリボン翼を具備する型攪拌反応装置に導き、同反応装置内で重合反応を行って粘度平均分子量が10,000~20,000の第2プレポリマーとなし、次いで、

(3) 後重合工程：前記工程(2)の第2プレポリマーを、横型の容器長手方向の一端下部、他端下部及び上部にそれぞれ被処理液の入口、出口及び排気物の排出口を有し、容器内部の長手方向両端部に2本の回転軸を並設し、この回転軸のそれぞれに複数個の棒状矩形枠を連結して格子型攪拌翼を形成し、この攪拌翼が互いに噛み合うように相手側の攪拌翼の内側に近接して回転する横型反応装置内に導き、重合反応を行って、前記

(2)の第2プレポリマーよりもより高分子量であって、粘度平均分子量が15,000~40,000の芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることを特徴とする芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】 予備重合工程で用いられる型攪拌反応槽がマックスブレンド翼を具備する型攪拌反応槽である請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エステル交換反応によるポリカーボネートの製造法に関し、さらに詳しくは、芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとから耐熱性の改善された芳香族ポリカーボネートを溶融重合反応で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、芳香族ポリカーボネートは耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れたエンジニアリングプラスチックとして、炭酸飲料ボトル、電子基板(CD基板)、転写ベルト等、多くの分野において幅広く用いられている。

【0003】 この芳香族ポリカーボネートの製造方法としては、ビスフェノールなどの芳香族ジオールとホスゲンとを界面重合法により反応させる、いわゆるホスゲン法が工業化されている。しかし、このホスゲン法は、人体に有毒なホスゲンを用いなければならないこと、多量に副生する塩化ナトリウムの生成ポリマー中への混入により、これを電子機器に用いたときの腐食等の問題点が指摘されている。

【0004】 また、芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応により芳香族ポリカーボネートを得る方法も、いわゆる溶融法あるいはノンホスゲン法として古くから知られている。ノンホスゲン法は上記の如きホスゲン法のいろいろな問題点もなく、又、より安価に芳香族ポリカーボネートが製造できるという利点を有しているとされている。しかし、ノンホスゲン法は塊状重合反応法であるため芳香族ポリカーボネートの分子量の上昇に伴い反応混合物の粘度が高くなり、重合工程後期においてフェノールなどの副生物を反応混合物から効率よく除去することが困難になるという問題点があった。

【0005】 この問題点を解決するため、一般に前重合工程で比較的低分子量のプレポリマーを製造した後、後重合工程により高分子量化を行う2段階重合方法が知られている。該後重合工程としては、高粘度対応の横型重合装置を用いる方法と、固相重合を行う方法等があるが、横型重合装置を用いる方法が生産性良くポリマーを得ることができ、工業的に有利な方法として使用されている。かかる2段階重合方法において、特殊な攪拌式を有する装置を用いることが種々提案されている。例えば、特開平4-142329号公報には、芳香族ジオール化合物とビスアリールカーボネートをエステル交換法により溶融重合させて芳香族ポリカーボネートを製造する方法において、槽型反応装置で重合反応を行ったのち、少なくとも1基以上のパドル形セルフクリーニング二軸押出機を使用し、粘度平均分子量12,000~60,000の芳香族ポリカーボネートを得る製造法が開示されている。

【0006】 しかしながら、高粘度処理領域となる最終製造工程へのパドル形セルフクリーニング二軸押出機の適用は、高せん断型の攪拌翼であるため、攪拌発熱が大きく、得られる芳香族ポリカーボネートの色相を悪化させるという問題点があった。また、特開平7-330910号公報には、重合系高分子の連鎖重合方法に関して、容器内部の上部に回転軸を有し、該回転軸に複数個の矩形棒状の攪拌翼を接続して容器内壁を掻き取る攪拌装置を使用して平均分子量5,000~10,000であるポリカーボネート初期重合物を重合し、平均分子量10,000~20,000である中間重合物を得ることを特徴とする重合方法が記載されている。しかしながら、上記分子量範囲では、処理液の粘度は数百~数千ポイズ程度であり、この分子量領域での本装置の適用は槽内重合液の攪拌作用による気液界面への表面更新性に必ずしも優れず、所定の分子量に到達させるためには、長時間の滞留時間を要したり、また、長時間の熱履歴により得られる芳香族ポリカーボネートの色相が悪化するという問題がある。

【0007】 更に、特開平2-153925号公報に開示されている芳香族ポリカーボネートの製造方法におい

カーボネートなどがある。これら炭酸ジエステル化合物は、芳香族ジオール化合物1モルに対して過剰に用いられるのが一般的であり、1.01~1.30モル、好ましくは1.02~1.20モルの量で用いることが望ましい。

【0017】エステル交換触媒：芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとの溶融重縮合反応においては、通常、エステル交換触媒が使用される。かかるエステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩が用いられることが好ましい、このようなアルカリ金属化合物およびアルカリ土類金属化合物としては、具体的には、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機塩酸、無機塩酸、酸化合物、水酸化物、水素化合物あるいはアルコールなどが好ましく挙げられる。

【0018】より具体的には、アルカリ金属化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、ニカリウム塩、ニリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、水酸化セシウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウムなどの無機セシウム塩、酢酸セシウム、ステアリン酸セシウム等の有機酸セシウム塩、セシウムメチレート、セシウムエチレート等のアルコールセシウム塩、セシウムフェノレート、ビスフェノールAのジセシウム塩などのフェノール類セシウム塩などが挙げられる。

【0019】またアルカリ土類金属化合物としては、具体的に、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて用いられる。

【0020】本発明では、触媒として、上記のようなアルカリ金属化合物および/またはアルカリ土類金属化合物とともに、塩基性化合物を用いることもできる。このような塩基性化合物としては、たとえば高温で易分解性あるいは揮発性であり、最終の芳香族ポリカーボネートに残留することが少なく、色相等の物性に悪影響を与えない含窒素塩基性化合物およびホスホニウムヒドロキシド化合物が挙げられ、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

【0021】含窒素塩基性化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (Me_4NOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (Et_4NOH) などのアルキル、アリール、アルアリール基などを有するアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエ

チルアミンなどの三級アミン類、 R_2NH (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トルイルなどのアリール基などである) で示される二級アミン類、 RNH_2 (式中Rは上記と同じである) で示される一級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類、ニトリロ三酢酸ナトリウム等のイミノカルボン酸誘導体又はその塩、あるいはアンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド (Me_4NBH_4)、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド (Bu_4NBH_4) などの塩基性塩があげられる。

【0022】又、ホスホニウムヒドロキシド化合物としては、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシド、メチルトリフェニルホスホニウムヒドロキシド、アリルトリフェニルホスホニウムヒドロキシドなどがあげられる。

【0023】これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。触媒として塩基性化合物が用いられる場合は、塩基性化合物は、芳香族ジオール化合物1モルに対して、通常 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルの量で用いられる。

【0024】芳香族ポリカーボネートの製造工程：本発明において、芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとの重縮合反応は、図1に示すように堅型攪拌反応装置と横型反応装置を用い、少なくとも2段の工程を経て行われる。

(1) 予備重縮合工程：芳香族ジオール化合物と炭酸ジエステルとの溶融混合物を堅型攪拌反応装置内に供給し、混合物の重縮合反応を行って粘度平均分子量3,000~10,000の第1プレポリマーを製造した後、

(2) 前重縮合工程：前記工程で得た第1プレポリマーを、ダブルヘリカルリボン翼を具備する堅型攪拌反応装置に導き、同反応装置内で重縮合反応を行って粘度平均分子量が10,000~20,000の第2プレポリマーとなし、

(3) 後重縮合工程：前記工程(2)で得た第2プレポリマーを、横型の容器長手方向の一端下部、他端下部及び上部にそれぞれ被処理液の入口、出口及び揮発物の出口を有し、容器内部の長手方向両端部に2本の回転軸を並設し、この回転軸のそれぞれに複数の棒状矩形棒を連結して格子型攪拌翼を形成し、この攪拌翼が互いに噛み合うように相手側の攪拌翼の内側に近接して回転する横型反応装置内に導き、重縮合反応を行って(2)の第2プレポリマーよりもより高分子量であって、粘度平均分子量が15,000~40,000の芳香族ポリカーボネート樹脂を得る。上記において、(1)の予備重縮合工程において、堅型攪拌反応装置として(2)の前

重合工程で用いるダブルヘリカルリボン翼を具備する
 型攪拌反応装置を用いれば少なくとも2段の工程で行
 うことができる。

【0025】図1は本発明のフローシートを示す。図
 中、1は原料導入管、2はエステル変換触媒導入管、3
 は副生物排出管、4、4'は型攪拌装置、5は攪拌
 翼、6はダブルヘリカルリボン翼、7は模型反応装置の
 部分水平断面図を示し、8は格子翼、9は第1プレポリ
 マー、10は第2プレポリマー、11は最終製品ポリマ
 ー、12は駆動機、13は軸封である。模型反応装置7
 には両端の下部にそれぞれ第2プレポリマーの入り口
 (20)及び出口(21)、さらに上部には揮発物の排
 出口3がある(いずれも、第1図には図示せず)。図2
 はダブルヘリカルリボン翼6を具備する型攪拌装置
 4'の拡大断面図である。図中、14は原料(プレポリ
 マー)導入管、15は回転軸、16はプレポリマーを送
 り出すスクリー部、17はプレポリマーの吐出口であ
 る。図3は、図1における模型反応装置7のA-A断面
 図である。図4は、該模型反応装置内の格子翼8、8の
 斜視図である。

【0026】(1) 予備重合工程：本発明では、生
 成するプレポリマーの粘度平均分子量が3,000以上
 となった以降でダブルヘリカルリボン翼を具備する反応
 装置4'を用いるが、この粘度平均分子量に到達するま
 では任意の装置が使用できる。例えば、タービン翼、バ
 ドル翼、アンカー翼、ヘリカルリボン翼、ダブルヘリカ
 ルリボン翼、槽の底壁及び側壁の内面に沿った形状のマ
 ックスブレンド翼(化学工学便覧、改訂第5版の911
 頁；丸善刊)などを具備する攪拌槽タイプのものが使用
 できる。また、反応槽数は2～5槽程度である。第1段
 の予備重合反応装置における反応は、不活性ガス、例
 えば窒素ガス雰囲気下、例えば、芳香族ジオール化合物
 としての2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロ
 パンと炭酸ジエステルとしてのジフェニルカーボネート
 との溶解混合物を原料導入管1を介して、また触媒のアル
 カリ金属化合物及び/またはアルカリ土類金属化合物
 及び/または塩基性化合物を触媒導入管2を介して、上
 記攪拌翼5を具備する型攪拌反応装置4内に供給し、
 副生物を副生物排出管3から除去しながら反応を進め
 る。粘度平均分子量が3,000～10,000に達する
 までは2槽～5槽程度にまで反応装置4、4を分割して
 連続的に重合を進行させることもできる。また、その間
 の反応温度は、100～300℃、好ましくは180～
 280℃の範囲で、反応圧力は、常圧～1 Torrまでの
 範囲である。

【0027】(2) 前重合工程：次に、上記操作で
 得た粘度平均分子量3,000～10,000好ましくは
 5,000～8,000の芳香族ポリカーボネート樹脂
 (第1プレポリマー)をダブルヘリカルリボン翼6を具
 備する型攪拌反応装置4'に供給し、副生するフェノール

を系外に留去させながら更に反応を進行させる。ダブル
 ヘリカルリボン翼の寸法仕様はクリアランス(d/D)
 0.85～0.95程度、翼ピッチ(L/d)は0.95
 ～1.05とほぼ翼径と同程度、また、リボン翼幅(b
 /d)は0.08～0.12程度のものが好ましい。この
 型攪拌装置4'上部には気相部18が存在し、副生す
 るフェノールが排出3可能な構造となっている。また、
 第1プレポリマーのフィード口14は装置側壁液相部に
 あり、抜き出し口17は槽底部にあるものが好ましく、
 さらに、この槽底部の抜き出し口にはスクリータイプ
 のポリマー排出機16が導入されているものが好まし
 い。反応温度は、200～320℃、好ましくは240
 ～300℃の範囲で、反応圧力は、10 Torr以下、
 好ましくは1 Torr以下に制御する。また、翼回転数
 は10～100 rpm程度で処理液が共回りしない程度
 に回転数を高速に設定することにより重合時間が短縮で
 きる。反応時間は30～120分の範囲で、この重合に
 より粘度平均分子量が通常5,000以上、好ましくは
 7,000以上増加する。得られる第2プレポリマー
 は、粘度平均分子量10,000～20,000、好まし
 くは13,000～18,000である。

【0028】(3) 後重合工程：続いて、上記反応
 操作で得た第2プレポリマーを、実質的に模型の容器1
 9の長手方向の一端下部、他端下部及び上部にそれぞれ
 被処理液の入口20、出口21及び揮発物の排出口3を
 有し、容器内部の長手方向両端部に2本の回転軸8a、
 8bを並設し、この回転軸のそれぞれに複数個の棒状矩
 形棒8、8を連結して格子型攪拌翼を形成し、この攪拌
 翼が互いに噛み合うように相手側の攪拌翼の内側に近接
 して回転する模型反応装置に供給し、副生するフェノ
 ールを留去させながら更に反応を進行させる。ポリマーは
 模型反応装置一端の液相部、好ましくは一端下部20よ
 り供給され、他端下部に設けられたスクリータイプの
 排出装置により排出される。装置上部には攪拌により形
 成される薄膜状の処理液から副生するフェノールを留去
 させるための気相部22と排出ライン3が設けられてい
 る。また、装置下部の形状は、処理液のデッドスペース
 をなくするため、回転する棒状矩形棒8、8の曲率半径に
 沿った、いわゆる逆ハート型形状が好ましい(図3参
 照)。

【0029】棒状矩形棒8の縦8'／横8"寸法比は1
 ～3程度で、隣接する矩形棒は90°の位相角で、か
 つ、連結方向(ポリマーの流れ方向)に攪拌翼が短くな
 るように連結するのが好ましい。連結段数は4～12段
 程度とする。また、この2本の攪拌翼は互いに近接して
 相手側を下から上に掻き上げるように異方向に同一速度
 で回転する。回転数は3～30 rpm程度である。反応
 温度は200～320℃、好ましくは240～300℃
 の範囲で、反応圧力は10 Torr以下、好ましくは1
 Torr以下に制御する。反応時間は30～120分の

【0036】比較例2

比較例1において実施例と同じ粘度平均分子量まで上げるため、マックスブレンド翼を備える第4型型攪拌反応槽4'での平均滞留時間を1.5時間とした以外は比較例1と同様の反応条件で行い、芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。第4型型攪拌槽の入口、出口におけるポリマーの粘度平均分子量はそれぞれ6,200と15,700であり、また、横型反応装置より得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は29,800であったが、色相Y1は2.3で実施例1に比べ色相の低下が見受けられた。

【0037】比較例3

実施例1において横型反応装置7を容量2リットルのセルフクリーニング式二軸反応装置（三菱重工業（株）製“SCR”（商品名））に置き換え、平均滞留時間を60分となるように芳香族ポリカーボネートプレポリマーベレットの供給速度を1Kg/Hrとした以外は実施例と同様の反応条件で芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。本横型反応装置より得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は31,900、色相Y1は3.8であった。

【0038】比較例4

実施例1において第4型型攪拌反応槽4'より抜き出されたプレポリマーを格子翼重合機に代えて引き続き第4型型攪拌槽と同一仕様かつ同一反応条件下のダブルヘリカルリボン翼を具備した第5型型攪拌反応槽に連続供給し反応を継続させたところ、第5反応槽にポリマー供給を開始して約60分後に攪拌モーターがトリップ停止し、反応の継続が不能となった。

【0039】比較例5

実施例1において第4型型攪拌反応槽4'のダブルヘリカルリボン翼をシングルヘリカルリボン翼に付け換えた

以外は実施例1と同様の反応条件で行って、芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。第4型型攪拌槽の入口、出口におけるポリマーの粘度平均分子量はそれぞれ6,200と9,600であり、また、横型反応装置より得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は21,800、色相Y1は1.4であった。シングルヘリカルリボン翼を用いた場合は高分子量の芳香族ポリカーボネートを得ることが困難である。

【0040】

【発明の効果】本発明による芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法によれば、色相に優れた高分子量の芳香族ポリカーボネート樹脂を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法のフローシート図である。

【図2】ダブルヘリカルリボン翼を具備する型攪拌反応装置を示す断面図である。

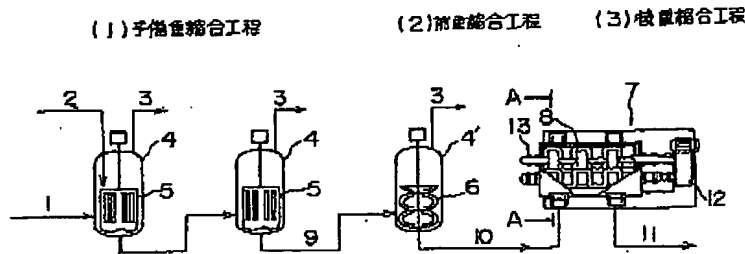
【図3】図1横型反応装置のA-A断面図である。

【図4】横型反応装置の格子型攪拌翼の斜視図である。

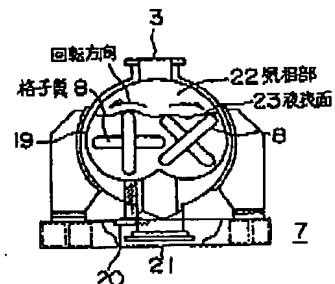
【符号の説明】

- 1 原料導入管
- 4 型攪拌反応装置
- 5 攪拌翼
- 6 ダブルヘリカルリボン翼
- 7 横型反応装置
- 8 格子型攪拌翼
- 9 第1プレポリマー
- 10 第2プレポリマー
- 11 ポリカーボネート樹脂
- 14 第1プレポリマー装入口
- 17 第2プレポリマー排出口
- 18 気相部

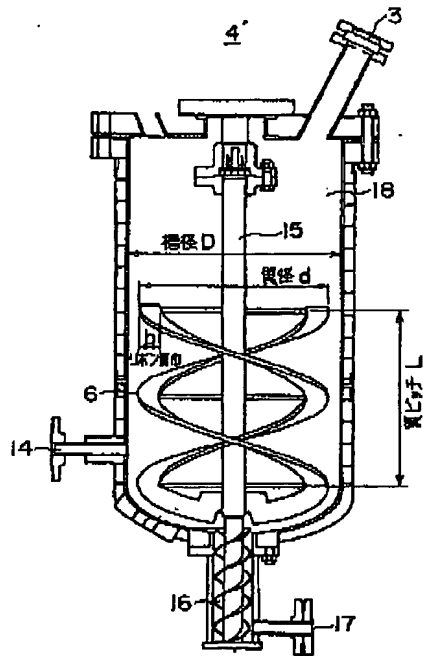
【図1】



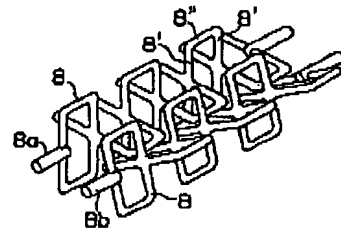
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 林 勝茂
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内

(72) 発明者 武田 祐二
三重県四日市市日永東2丁目4番16号 三
菱瓦斯化学株式会社四日市工場内